

ZÁRÓJELENTÉS

OTKA Nyilvántartási szám: T 043220

Témavezető neve: Hlavay József†(2005.január 24.)/Földiné Polyák Klára

A téma címe: **Környezeti szférák közötti anyagvándorlás modellezése**

A kutatás időtartama: 2003-2006

A kutatás során az volt a célunk, hogy megbecsüljük a szennyező vegyületek forrásait, ismereteket szerezzünk transzport és lebomlási folyamataikról, akkumulációs lehetőségeikről, a egy meghatározott terület szennyezettségi állapotáról. A kísérletekben mintavételi tervet készítettünk, amely magában foglalta csapadék, aeroszol, üledék és növényi minták gyűjtését. Mintaterületként a Balatont, annak környezetét és befolyóit választottuk.

Munkánkban a légköri ülepedések vizsgálatát és az üledékben felhalmozódott káros anyagok azonosítását és mennyiségi meghatározását végeztük el. A légköri aeroszol és csapadék mintákat Tihanyban, Keszthelyen és Siófokon gyűjtöttük. Az aeroszol részecskéket 50 mm átmérőjű, 1.0 µm pórusméretű teflon szűrőkön fogtuk fel, a szerves anyag elemzéséhez a mintákat üvegszálás szűrőkre vettük. A mintavételhez Millipore membránszivattyút és gázórát használtunk. Légköri nedves ülepedés vizsgálata során automata (wet-only) csapadék mintavevőt használtunk és a csapadék térfogatát feljegyeztük.

A légköri aeroszol részecskék méret szerinti elválasztását Berner-típusú impaktorrall, különböző mérettartományba frakcionálva végeztük el.

Az üledék mintákat a Balaton területén és befolyóin gyűjtöttük, részben mélység szerint (0-70 cm-ig), részben pedig a felső 20 cm-es rétegből.

A légköri csapadék és aeroszol mintákban, az üledékekben a PAH vegyületek azonosítást és mennyiségi meghatározását HPLC módszerrel végeztük el. A mintákban lévő toxikus nehézfémeket atomspektrometriai módszerrel határoztuk meg. A méret szerint összegyűjtött frakciókból a kémiai kötés alapján történő formák meghatározását különböző erősségű oldószerekkel végzett szekvens kioldás után végezzük el.

Főbb eredményeink a következőkben foglalhatók össze: A csapadékokban a PAH átlagos koncentrációja tavasszal: 149 ng/L, nyáron: 96 ng/L, ősszel: 586 ng/L és télen: 1136 ng/L-nek adódott. A nedves ülepedést mértékét 280 µg/m²*év, míg a száraz ülepedését 70 µg/m²*év-nek találtuk. Ez 170 kg/év és 40 kg/év PAH vegyület ülepedésének felel meg.

A Berner-impaktorrall gyűjtött minták vizsgálati eredményiből meghatároztuk a Balaton környezetére jellemző ülepedési sebességet, amelynek segítségével a szárazülepedés számítható.

A fémionok kémiai kötés szerinti elválasztása alapján megállapítottuk, hogy a króm-, vas- és mangánionok a stabilis frakcióhoz kötötten fordulnak elő. Az ólom-, a cink- és a kadmiumionok jelentős része a mobilis részben azonosítható. A nikkel a karbonátokhoz/oxidokhoz kötődik leginkább. A Balaton környezetében (Tihany, Siófok, Keszthely) gyűjtött aeroszol minták között is jelentős különbségek tapasztalhatók, hiszen a siófoki mintavételi hely mintáin határozottan kimutatható, hogy a város közepén, nagy forgalommal és hajó kikötővel terhelt terület közelében volt a gyűjtés. Ennek megfelelően az ott gyűjtött mintákban többszörös koncentrációkat mértünk, mint a másik két helyen vett mintákban. A nedves és a száraz ülepedés vizsgálatakor azt tapasztaltuk, hogy a becslések szerint a Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 72-95 %-ban a nedves ülepedéssel kerül a vízbe,

talajba, a növények, egyéb élőlények felületére, kisebb a száraz ülepedés mértéke. A három mintavételi helyen végzett vizsgálatok alapján mintegy 38 t vas, 8 t mangán, 2,5 t réz, 14 t cink, 346 t nikkel, 1,4 t ólom, 150 t kadmium és 305 t króm ülepedik a Balatonba. A vas, mangán, nikkel és króm teljes ülepedésének több mint a fele, a kadmium, réz, ólom, és cink csaknem teljes hányada kerül könnyen hozzáférhető formában a felszínre.

A fenéküledék mintákat az MTA Balatoni Limnológiai Kutatóintézet munkatársai gyűjtötték. A mintavételéhez 5 cm belső átmérőjű Plexiglass típusú mintavevőt használtak és 10-70 cm-es mélységből gyűjtötték az üledéket. Az üledékmintákat 2 mm és 63 μ m alá szitáltuk és az elemek összes koncentrációját meghatároztuk. Az ásványi alkotókat XRD módszerrel azonosítottuk, és közelítő mennyiségüket meghatároztuk. A fő alkotók a kvarc, kalcit, csillám, dolomit, klorit, földpát, szmektit, kaolinit, pirit és amorf anyag voltak. Az üledékekből feltárás után tíz elem koncentrációját határoztuk meg és a kapott értékeket összehasonlítottuk a magyarországi talajokra vonatkozó határértékekkel és a nemzetközi standardokkal (Sediment Quality Values (SQVs) és Sediment Background Values (SBVs)). Azt találtuk, hogy az átlagos elemkoncentrációk kisebbek, mint a nemzetközi és hazai átlagértékek.

Principal Component Analysis (PCA) főkomponens elemzéssel vizsgáltuk a 110 üledékmintában a PAH vegyületek eloszlását. Az átlagos PAH koncentrációt 132 μ g/kg-nak (11-1734 μ g/kg) találtuk. A 10 kikötőből gyűjtött fenéküledék minták PAH koncentrációjának eredményeiből kitűnik, hogy mintegy 10-szeres különbség adódott a minták PAH koncentrációja között, pl. Keszthelyi-hajókikötő: 91 μ g/kg, és Fonyódi-hajókikötő: 969 μ g/kg. Az eloszlás meglehetősen változatos képet mutat, helyi szennyező források okozzák a PAH vegyületekkel való szennyezést. A Balatonból nyáron vett mintákban az összes PAH koncentráció 52 és 300 μ g/kg-nak adódott. A déli part közelében gyűjtött 7 minta analízisének eredményei alapján a PAH-vegyületek összes koncentrációját 33 és 207 μ g/kg között találtuk. Nyáron 6 befolyóból vettünk fenéküledék mintát és a PAH-vegyületek összes koncentrációját 117 és 924 μ g/kg között találtuk. Ezek az értékek nagyobbak, mint a Balatonból gyűjtött mintákban talált koncentrációk. A fenantrén/antracén (PHE/AN) és fluorantén/pirén (FA/PY) arány azt mutatta, hogy a mintákban a PAH tartalom elsősorban pirogén eredetű. Megállapítottuk, hogy az üledék felső 10 cm-es rétege lényegesen szennyezettebb, mint a mélyebb rétegek. Az Interim Sediment Quality Guideline (ISQG) értékekkel és a Probable Effect Level (PEL) értékeivel hasonlítottuk össze a mérési eredményeket és azt találtuk, hogy a balatoni üledékekben a PAH tartalom okozta káros biológiai hatások nem észlelhetők. A kikötői üledékek PAH tartalma elsősorban a hajók üzemanyagaitól származnak.

A kutatási munkánkban foglalkoztunk a tavi üledékek összes savoldható fém- és foszfor tartalmának meghatározásával a szemcseméret és a mélység függvényében. Továbbá a mélység szerinti eloszlásukkal. A fenéküledék mintákat az MTA Balatoni Limnológiai Kutatóintézet munkatársai gyűjtötték. A mintavételéhez 5 cm belső átmérőjű Plexiglass típusú mintavevőt használtak. A Balaton északi partján 3 helyen (É1, É2, É3), a déli partján 7 helyen (D1-D7) és középső vonalán 5 helyen (M, K, G, A, E) gyűjtöttünk üledék mintákat a felső 10 cm-es rétegből. Mélység szerint 10 cm-enként vettünk mintákat. A mintákból két szemcse frakciót készítettünk (<2 mm és <0,063 mm) és a légszáraz mintákat $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ keverékével vittük oldatba. A minták foszfor tartalmát ICP-OES módszerrel határoztuk meg.

A vizsgálatok elsődleges célja volt, hogy felmérjük az üledék fém- és P-tartalmát és összehasonlítsuk a korábbi években tapasztalt értékekkel. Az összehasonlítás eredményéből következtetni lehet az alkotók eloszlására a Balaton északi, déli partján és középvonalában. Megpróbáltunk választ keresni a foszfor esetében arra is, mit jelentett az elmúlt

években/évtizedekben hozott intézkedések sorozata (pl. a Kis-balatoni tározó, csatornahálózat kiépítése). Megvalósult a szennyvizek kezelésében a foszfor eltávolítás.

A szemcseméret szerinti vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a foszfor leginkább a 0,063 mm alatti frakcióban dúsul. Ennek valószínű oka, hogy a kisebb szemcseméretű frakció tartalmazza azokat az ásványos és szerves anyagokat, amelyek erősebben kötik a foszfort. Továbbá az élő és elhalt fitoplankton szervezetek a szemcseméret szerinti elválasztásnál a <0,063 mm-es frakcióba kerülnek, ezáltal növekedik meg a P-koncentráció. Ugyanakkor az eredmények jól tükrözik a lehetséges foszforforrásokat is, a Keszthelyi-medencében, és Fűzfői öbölben. A mélység szerinti vizsgálatok eredményei mindkét frakció esetében azt mutatták, hogy csökken a foszfor koncentrációja a mélységgel. A koncentráció csökkenés azzal magyarázható, hogy a vízfelszínhez közel élő szervezetek (fitoplanktonok) beépítik szervezetükbe a foszfor egy részét, ezáltal kevesebb tud felhalmozódni az üledékben. A 30-40 cm-es mélységben gyűjtött mintákban nagyobb P koncentráció adódik, valószínűleg a tömörödött alsó rész összetételének változása miatt. Az évszakos változásokat is nyomon tudtuk követni, mert a tó tavasszal és ősszel teljesen felkeveredik, aminek következtében változik az eloszlás. Ugyanakkor a nagyobb viharok is keveredést idéznek elő, amely szintén koncentrációváltozáshoz vezet. A tó hossz tengelye mentén megfigyelhető a Nyugat-Kelet irányú változás, ugyanis a Zala torkolatától Kelet felé haladva csökken az üledék foszfor-tartalma. Azonos helyről származó 1996-ban gyűjtött minták elemzésével megállapíthattuk, hogy 1996-tól 2002-ig mintegy 10 %-al csökkent az üledék foszfor-tartalma.

A fenéküledék minták gyűjtésénél a mintavételi helyet úgy választottuk meg, hogy egy-egy területre részletesebb információt kaphassunk a szennyezettség mértékéről. Egyik ilyen a megfigyelési terület olyan patak meder, ahová hosszú időn keresztül galvanizáló üzem tisztított szennyvize került, a másik pedig egy gyakorlatilag „ipari tevékenység nélküli” helység tisztított kommunális szennyvizének tárolására szolgáló tó.

A fenéküledék vizsgálatokor nemcsak a légszáraz üledék minta összes savoldható fémtartalmát határoztuk meg, hanem négy lépéses szekvens kioldási eljárással előkészített minták elemzési eredményeiből következtettünk a víz-üledék közötti kölcsönhatásokra: a természetes rendszerekben lejátszódó folyamatokra.

A patak üledékében (14 minta) As (1-12 mg/kg), Cd (1,2-2,5 mg/kg), Co (2,5-20 mg/kg), Cr(37-184 mg/kg), Cu (53-1550 mg/kg), Ni (31-362 mg/kg), Pb (32-78 mg/kg), Zn (172-387 mg/kg), V (0,5-18 mg/kg) halmozódott fel. Ezeknek az alkotóknak a környezeti hatások szempontjából fontos fázisok közötti megoszlásának tanulmányozásakor a következőket állapíthattuk meg: a As-vegyületek összes mennyiségének 1,6-31 % kötődik a mobilis és kicserélhető fázisokhoz; a Cd-nál 6,2-58 %; a Co-nál 1-2,3 %; Cr-nál 0,5-22 %; Cu 2-10 %; Ni-nél 2-18 %; Pb-nál 1-2,6 %; Zn-nél 10-28 %; V-nál 1-2 %. A legnagyobb mobilitással a Cd- és Zn-vegyületei rendelkeznek. A patak üledékének vizsgálatokor azt is megállapíthattuk, hogy a mederben, ahol a vízfolyás igen lassú (pang a víz, hosszú ideig tartózkodik), elegendő idő áll/állt rendelkezésre ahhoz, hogy a rezet az üledék stabilis formává alakítsa át, beépült az üledék fázisaiba. A többi alkotó esetében is megvolt a lehetőség a stabilizálódásra, azonban a vegyületek tulajdonságai miatt erre nem került sor. Ekkor az adszorpció jelentette a „stabilizálódást”, azonban a környezeti viszonyok (redox állapot, pH, komplexképzők) megváltozása esetén bekövetkezhethet a deszorpció, ahogyan a szekvens kioldási kísérletek eredményei mutatják.

A kommunális tisztított szennyvíz tárolására szolgáló tározó üledéke lényegesen kisebb koncentrációban tartalmazta fémvegyületeket, azonban ezeknek a fázisok közötti megoszlása hasonló volt, mint a szennyezett üledék esetében.

Egyiptomból származó hasonló ipari szennyezéssel terhelt üledéket is megvizsgáltunk és azt tapasztaltuk, hogy a más geológiai képződményen keletkező fenéküledék és fémtartalmú szennyvíz kölcsönhatása nagyon hasonló.

Összehasonlítva más környezeti mintákkal, (pl. légköri aeroszol részecskék, az erőművi pernyék, vagy szemétegetői pernyék) azt láttuk, hogy hasonlóan jelentős hányada van a cink- és kadmiumvegyületeknek könnyen oldható formában. Különösen a szemétegetői pernyék esetében (1000-2000 mg/kg a Zn vagy Pb koncentráció), amelynek kisméretű részecskéi a forrástól távoli helyeken ülepedik ki, s okoz szennyezést.

Ennek hatása követhető a légköri aeroszol részecskék elemi összetételének a meghatározásával (három lépéses szekvens kioldás eredményei alapján). Az összes fémtartalom alapján számított száraz ülepedés hatása a felszínen követhető nyomon, azonban a 2005. évi környezetünkben gyűjtött minták elemzési adatai szerint az összes ülepedésnek csupán a 40 %-a száraz, és a 60 %-a nedves ülepedés. A légköri kimosódás következtében jut a felszínre a Cd, Zn, Cu, Pb nagyobb része a környezetbe. Ennek oka, hogy a csapadékvízben oldott állapotban vannak jelen, vagy pedig az aeroszol részecskékből a csapadékvíz hatására oldódnak fel.

A következőkben megvizsgáljuk, hogy hangolható össze az aeroszol mintákra alkalmazott 3, ill. az üledékekre alkalmazott 4. lépéses minta-előkészítési módszer.

A nemzetközi adatokat áttekintve, úgy tapasztaljuk, hogy a határokon átvélő légköri szennyeződések ellenére is Magyarország feletti levegő aeroszol részecskéi igen kis mennyiségben tartalmaz egészségre veszélyes anyagokat. Az üledékek pedig mintegy lenyomat megőrzik az emberi tevékenység következményeit.

Közzelmények

Bodnár E.-Hlavay J.: Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on the Lake Balaton, Hungary

Microchemical Journal, accepted for publication, (2004), if. 1,325

Bodnár E.-Polyák K.-Hlavay J.: Material transport between the atmosphere and sediment of the Lake Balaton

Microchemical Journal, accepted for publication, (2004), if. 1,325

Bodnár E.-Abonyi J.-Hlavay J.: The budget of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediment of the Lake Balaton, Hungary

Polycyclic Aromatic Compounds, submitted for publication, (2004), if.: 0,556

Polyák K.-Hlavay J.: Development of a monitoring network on the Lake Balaton, Hungary

Microchemical Journal, submitted for publication, (2004), if. 1,325

Hlavay J.-Prohaska T.-Weisz M.-Wenzel W. W.-Stingeder G. J.: Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions,

Pure and Applied Chemistry, 76, (2) 415-442, 2004. (if: 1,471)

Bodnár E.-Abonyi J.-Hlavay J.: The budget of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediment of the Lake Balaton, Hungary,

Polycyclic Aromatic Compounds, **24**, (4-5), 791-803, 2004. (if: 0,32)

Bodnár E.-Hlavay J.: Dry and wet atmospheric deposition of PAH into the Lake Balaton,

J. Aerosol Science, 35S2, S803-S804, 2004. (if: 1,895)

Polyák K.-Hlavay J.: Fractionation of aerosol samples by particle size and chemical bonding,

J. Aerosol Science, 35S2, S1075-S1076, 2004. (if: 1,895)

Bodnár E.-Hlavay J.: Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on the Lake Balaton, Hungary,

Microchemical Journal, 79, 213-220 (2005) (if: 1,106)

Bodnár E.-Polyák K.-Hlavay J.: Material transport between the atmosphere and sediment of the Lake Balaton,

Microchemical Journal, 79, 221-230 (2005) (if: 1,106)

Polyák K.-Hlavay J.: Development of a monitoring network on the Lake Balaton, Hungary,

Microchemical Journal, 79, 137-143 (2005) (if: 1,106)

József Hlavay, Klára Polyák: Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water,

Journal of Colloid and Interface Science, In Press, Corrected, Proof, Available online 23 December 2004. (if: 1,582)

Könyvrészletek

Hlavay J.-Polyák K.-Lakatos Á.: Légtörő ülepedés hatása a Balaton vízének minőségére és az üledék szennyezettségére,

Mahunka S., Banczerowski J.: A Balaton kutatásának 2001. évi eredményei, Magyar Tudományos Akadémia, Budapest, ISSN 1419-1075, 184-194, (2002)

Hlavay J.: Aerosol sampling and sample preparation for elemental analysis

Ed. Mester, Z. Sturgeon, R., Sample Preparation for Trace Element Analysis, Elsevier, ISBN 0-444-51101-6, ISSN 0166-526X, 899-930, (2003)

Hlavay J.-Polyák K.: Sample Preparation - Fractionation (Sediments, Soils, Aerosols, and Fly ashes),

Ed. Cornelis, R.-Caruso J.-Crews H.-Heumann K.: Handbook of Elemental Speciation, Techniques and Methodology I. John Wiley & Sons, Ltd, England, ISBN 0-471-49214-0, pp. 119-146, (2003)

Előadások

Hlavay J.: Elválasztási módszerek alkalmazása a környezeti minták analízisében,

XXXIV. Kromatográfia Továbbképző Tanfolyam, MKE Csongrád Megyei Csoportja, Szeged, Január 22-24, (2003) meghívott előadás.

Hlavay J.: Mintavétel bizonytalansága, mintavételi módszerek akkreditálása,

Analitikai Napok, Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, Január 29-30, (2003)

Polyák K.-Hlavay J.: Nyomelemek vizsgálata balatoni üledékekben

46. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Június 30. - Július 2, Szeged, (2003)

Bodnár E.-Polyák K.-Hlavay J.: Policiklusos aromás szénhidrogének légköri ülepedése a Balaton felületére,

46. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Június 30. - Július 2, Szeged, (2003)

Bodnár E.-Polyák K.-Hlavay J.: Material transport between the atmosphere and sediment of the Lake Balaton,

XI. Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry: New Challenges in Human Health Protection: Anthropic and Remote Areas, October 19-24, Venice, Italy, (2003), invited lecture

Bodnár E.-Hlavay J.: Dry and wet atmospheric deposition of PAHs onto the Lake Balaton

XI. Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry: New Challenges in Human Health Protection: Anthropic and Remote Areas, October 19-24, Venice, Italy, (2003)

Polyák K.-Hlavay J.: Development of a monitoring network on the Lake Balaton,

XI. Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry: New Challenges in Human Health Protection: Anthropic and Remote Areas, October 19-24, Venice, Italy, (2003)

Hlavay J.: Hulladékszegény technológia különös tekintettel az arzén eltávolítására, Ivóvíz minőségi problémák és a megoldás lehetőségei a Dél-Alföldön,

Magyar Hidrológiai Társaság Szegedi Területi Szervezete, Makó-Térségi Víziközmű Kft., Makó, 2004. június 8.

Augusztiny Z.-Polyák K.-Hlavay J.: Estimation of the measurement uncertainty in the analysis of aerosol samples,

6th European Furnace Symposium and 11th Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectrometry, Balatonföldvár, 2004. június 27-30.

Bodnár E.-Hlavay J.: Policiklusos aromás szénhidrogének meghatározása üledék és növényi mintákban,

Vegyészkonferencia 2004, 47. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Bioanalitika 2004 Szimpózium, Balatonföldvár, 2004. június 27-30.

Weisz M.-Polyák K.-Hlavay J.: Balatoni üledékek ásványi összetételének és fémtartalmának vizsgálata,

Vegyészkonferencia 2004, 47. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Bioanalitika 2004 Szimpózium, Balatonföldvár, 2004. június 27-30.

Horváth R.-Jakab M.-Polyák K.-Hlavay J.: A Balaton foszfor háztartása,

Vegyészkonferencia 2004, 47. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Bioanalitika 2004 Szimpózium, Balatonföldvár, 2004. június 30.- július 2.

Bodnár Eszter, Augusztiny Zoltán, Polyák Klára, Hlavay József: Aeroszolkok fémtartalmának és szerves szennyezőinek meghatározása,

IX. Szemcseméret-analitikai, környezetvédelmi és Portechnológiai Szimpozion nemzetközi részvétellel, 9th International Symposium on Particle Size Analysis Environmental protection and Powder Technology with international participation, Balatonfüred, 2004, szeptember 5-7.

Klára Polyák, József Hlavay: Fractionation of aerosol samples by particle size and chemical bonding,

European Aerosol Conference, Budapest, Hungary 6-10 September, 2004.

Eszter Bodnár, József Hlavay: Dry and wet atmospheric deposition of PAH into the Lake Balaton,

European Aerosol Conference, Budapest, Hungary 6-10 September, 2004.

Jakab Mónika, -Polyák Klára, -Hlavay József, Augusztiny Zoltán: A balatoni üledékek foszfortartalmának vizsgálata,

XLVI. Hidrobiológus Napok, Tihany, 2004. október 6-8.

Klára Polyák, József Hlavay: Arsenic problem in Hungary; development of a low-waste technology,

Evaluation and Management of drinking water sources contaminated with arsenic, Santiago, Chile, November 8-11, 2004.

R.Morabito, C.Brunori, V.Pinto, F.Ulbert, M.Ricci, O.Bercaru, H.Emteborg, A.

Sahuquillo, H.Muntau, I.Ipolyi, K.Polyak, Y. Madrid, E. Fernandez, E. Rosenberg, K. Kramer, N. Guigu:

SWIFT-WFD WP2.2. activity: Preparation of Reference Material for PTs on chemical analysis, Annual workshop for SWIFT-WFD Partners Meeting, 5-6 December 2005, Berlin.